

بررسی ایزوترم و سینتیک جذب نیکل توسط خاکستر میوه بلوط از محلول‌های آبی

سلمان زارعی^۱، محبوبه دهواری^۱، بهزاد جمشیدی^۲، محسن سعدانی^۳

دریافت مقاله: ۹۲/۵/۱۸ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۳/۶/۲۰ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۳/۷/۱۷ پذیرش مقاله: ۹۳/۷/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: نیکل (II) از جمله آلاینده‌های مهم محیط زیست محسوب شده و غلظت‌های بالای آن باعث سرطان ریه، سینوس بینی و استخوان می‌شود. بنابراین لازم است که برای حفظ سلامت انسان‌ها و حفاظت از محیط زیست، نیکل اضافی از فاضلاب صنایع حذف گردد. لذا این مطالعه با هدف بررسی کارایی خاکستر میوه بلوط در حذف نیکل انجام گردیده است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. طی مطالعه حاضر، تأثیر پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت اولیه نیکل در جذب نیکل مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم داده‌های تجربی با استفاده از معادلات لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، به منظور تعیین بهترین مدل سینتیک جذب یون‌های نیکل بر روی خاکستر میوه بلوط، از معادلات سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الویچ استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر نشان داد ظرفیت جذب به پارامترهایی نظیر pH محلول، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت اولیه یون‌های نیکل وابسته است. pH بهینه برای جذب نیکل، ۷ به دست آمد. با افزایش جرم جاذب و زمان تماس، راندمان حذف افزایش یافت. با افزایش غلظت اولیه نیکل، راندمان کاهش یافت. نتایج نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری با ایزوترم فروندلیچ دارند. بهترین مدل سینتیک جذب به وسیله مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان داده شد.

نتیجه‌گیری: مطالعه حاضر نشان داد خاکستر میوه درخت بلوط ایرانی می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و دوستدار محیط زیست در حذف یون‌های نیکل از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، نیکل، جذب، خاکستر میوه بلوط، ایزوترم و سینتیک

۱- مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران

۲- (نویسنده مسئول) مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی ابرکوه، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران

تلفن: ۰۳۵-۳۲۸۳۸۰۸۶، دورنگار: ۰۳۵-۳۲۸۳۸۰۸۳، پست الکترونیکی: behzadjamshidi65@yahoo.com

۳- دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط و مربی گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی، یزد، ایران

مقدمه

یون‌های فلزات سنگین از قبیل مس (II)، نیکل (II)، کادمیوم (II) و سرب (II) از جمله آلاینده‌های غیرآلی سمی هستند که حتی در غلظت‌های کم، ممکن است در محیط آبی (آب‌های سطحی و زیرزمینی) باعث مشکلات زیست محیطی شوند [۱]. نیکل (II) یکی از آلاینده‌های مهم در محیط زیست محسوب می‌شود که ممکن است از طریق صنایع مختلفی از قبیل صنایع آبکاری، رنگدانه‌ها، سرامیک و ساخت باتری وارد محیط‌های آبی گردد [۲-۳]. یون‌های نیکل باعث سرطان ریه، سینوس بینی و استخوان می‌شود. همچنین، مسمومیت حاد نیکل باعث سردرد، سرگیجه، تهوع و استفراغ، تنگی نفس، سیانوز و ضعف شدید و در نهایت موجب مرگ انسان می‌شود [۴-۵]. حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مسأله مهمی در بحث کنترل آلودگی‌های آب می‌باشد [۶]. در حال حاضر روش‌های مختلفی برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد که روش جذب در مقایسه با دیگر روش‌های حذف، روشی کارآمد، سریع، برگشت‌پذیر و اقتصادی بوده و فناوری آن سازگار با محیط زیست می‌باشد [۷، ۴، ۱]. از جمله جاذب‌هایی که بطور متداول برای جذب فلزات سنگین در تصفیه آب و فاضلاب بکار گرفته شده است، کربن فعال می‌باشد [۸-۹]. این جاذب به علت هزینه بالایی که در مراحل فعال‌سازی آن صرف می‌شود، بسیار گران قیمت است. به همین دلیل صاحبان صنایع میل زیادی برای تهیه و استفاده از آن نشان نمی‌دهند [۱۰-۱۲]. یکی از راه‌های کاهش هزینه، استفاده از مواد ارزان قیمت و در دسترس می‌باشد [۱۳].

تاکنون جهت حذف نیکل از جاذب‌های متفاوتی همچون لجن فعال [۱]، مغز نارگیل [۲]، نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا [۱۴]، پوست پرتقال [۱۵]، کربن فعال تهیه شده از پوست خرما [۴] و قارچ [۷] استفاده شده است. در سال‌های اخیر، مطالعاتی نیز در مورد جذب نیکل توسط خاکستر مواد مختلف نظیر خاکستر فرار، خاکستر لیگنیت، تفاله نیشکر و زغال سنگ انجام شده است [۱۶-۱۸].

طبق مطالعات انجام شده، عصاره میوه درخت بلوط بدلیل دارا بودن مقادیر قابل توجه ترکیبات تانن‌دار و قابلیت آن در برقراری پیوندهای کمپلکس با فلزات سنگین به عنوان جاذبی جهت حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹-۲۰]. به طوری که Masoodinejad و همکاران مطالعه‌ای در مورد حذف کروم با استفاده از عصاره میوه بلوط انجام داده و Azimi و همکاران نیز کارایی جوهر میوه بلوط را جهت حذف کروم از پساب صنایع چرم‌سازی، مورد بررسی قرار دادند [۲۰، ۱۹]. همچنین، تاکنون محققان از عصاره میوه بلوط [۱۹]، زغال فعال تهیه شده از پوست میوه بلوط [۲۱] و پوسته بلوط crassipes humb و bonpl [۲۲] جهت حذف نیکل از محلول‌های آبی، استفاده کرده‌اند. با توجه به فراوانی درختان بلوط در کشور، به نظر می‌رسد می‌توان از خاکستر میوه این درخت به عنوان یک جاذب ارزان، در دسترس و دوستدار محیط زیست نام برد، لذا این مطالعه به منظور بررسی کارایی خاکستر میوه درخت بلوط ایرانی (*Quercus persica*) در حذف یون نیکل از محلول‌های آبی انجام گردید.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق برای تهیه جاذب، ابتدا دو لایه پوسته میوه بلوط را جدا کرده و در ادامه جهت زدایش مواد باقی‌مانده از پوسته دوم بر روی سطوح میوه بلوط، میوه بلوط چندین بار با آب گرم شستشو داده شد، سپس شستشو با آب مقطر انجام گرفت و در نهایت در فور در دمای 105°C جهت خشک شدن قرار داده شد. پس از خشک شدن، میوه بلوط را در کوره در دمای 700°C به مدت ۲ ساعت قرار داده و پس از مدت زمان فوق با استفاده از آسیاب برقی، آن را پودر کرده و در نهایت دانه‌بندی جاذب با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM (با اندازه‌های مش ۶۰-۴۰) صورت گرفت.

جهت تهیه محلول استوک در این بررسی محلول مادر نیکل (1000 mg/l) از طریق حل کردن کلرور نیکل در آب دو بار تقطیر تهیه شد و سپس از آن محلول، دو غلظت مختلف نیکل ($10, 20\text{ mg/l}$) تهیه گردید.

در این بررسی اثر سه pH مختلف (۳، ۵ و ۷) و چهار جرم مختلف برای خاکستر میوه بلوط ($10, 20, 40, 60\text{ g/l}$) طی فرآیند جذب مورد آزمایش قرار گرفت و در زمان‌های مختلف ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه و ۲۴ ساعت از راکتور نمونه‌برداری و غلظت باقیمانده نیکل اندازه‌گیری شد. با توجه به متغیرهای مورد بررسی، در مجموع تعداد ۲۵۰ نمونه حاوی نیکل (۲ بار تکرار) مورد آنالیز قرار گرفته است.

جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و نیکل، از شیکر اربیتال (GFL 137) ساخت کشور ژاپن استفاده گردید. در تمامی آزمایشات، دما (25 ± 1 درجه سانتیگراد)، سرعت اختلاط (۱۲۰ دور در دقیقه) و حجم محلول در هر یک از

ظروف نمونه (۱۰۰ میلی‌لیتر)، ثابت در نظر گرفته شد. جهت جداسازی ذرات جاذب از محلول آبی، نمونه‌ها در طی زمان‌های مختلف واکنش، با استفاده از فیلتر $0.2\text{ }\mu\text{m}$ میکرون، فیلتر شده و سپس با استفاده از روش فوق، مقدار آلاینده هر نمونه تعیین گردید. جهت تنظیم pH محلول‌های اسید نیتریک و سود یک نرمال مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، اندازه‌گیری pH با pH متر (مدل Mi151) انجام شد.

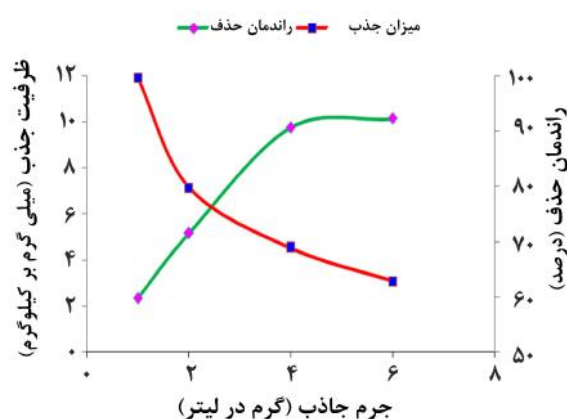
مقدار باقیمانده نیکل در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از روش طیف سنجی جذب اتمی (AA) با استفاده از دستگاه جذب اتمی (ساخت کشور آلمان) در طول موج 248.5 nm نانومتر در شرایط جذب اتمی استاندارد قرائت شد. حد تشخیصی دستگاه جذب اتمی برای فلز نیکل، $0.1\text{ }\mu\text{g/l}$ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد.

در طی مراحل تحقیق، پارامترهای مورد بررسی، بهینه‌سازی شده و سایر مراحل تحقیق بر اساس نتایج به دست آمده از مرحله قبل انجام پذیرفت. ایزوترم جذب و حداکثر ظرفیت جذب جاذب با استفاده از مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین و سینتیک جذب واکنش نیز جهت مشخص کردن شیمیایی یا فیزیکی بودن فرآیند با مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم والوویچ مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج

در این تحقیق، درصد جذب نیکل توسط سه جرم از خاکستر میوه بلوط ($20, 40\text{ g/l}$ و ۶) در سه pH متفاوت (۳، ۵ و ۷) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از این بررسی در نمودار ۱ ارائه شده است. به منظور به حداقل رساندن اثر فرآیند رسوب‌دهی فلزات در pH‌های قلیایی،

۵۹/۷۵ به ۹۲/۳۵٪ افزایش یافت. بنابراین جرم جاذب بهینه، ۴ گرم در لیتر انتخاب گردید. همانگونه که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود با افزایش جرم جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. در این مطالعه بیشترین ظرفیت جذب (q_e) در جرم جاذب ۱ گرم در لیتر (۱۱/۹۵ mg/g) و کمترین ظرفیت جذب در جرم جاذب ۶ گرم در لیتر (۳/۰۷ mg/g) مشاهده شد.



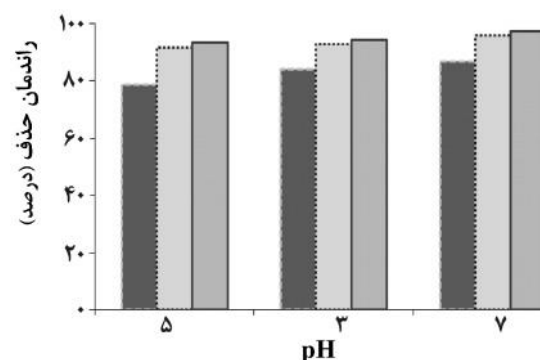
نمودار ۲- تأثیر جرم جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب نیکل (غلظت اولیه نیکل: ۲۰ میلی گرم در لیتر، زمان: ۱۸۰ دقیقه، pH = ۷)

زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده از جمله پارامترهایی بوده که در فرآیند جذب مداخله می‌کنند. در این مرحله جهت بررسی این پارامترها، جرم جاذب و pH، ثابت در نظر گرفته شد. آزمایشات در محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی گرم در لیتر نیکل در زمان‌های تماس ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام شد. داده‌های بدست آمده از آزمایشات بررسی اثر زمان واکنش بر روند جذب (نمودار ۳) نشان می‌دهد که زمان رسیدن به تعادل بسیار کوتاه می‌باشد. بعد از حدود ۱۵ دقیقه، درصد بالایی از یون‌های نیکل جذب شده و بعد از آن تغییر چندانی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده (نمودارهای ۳ و ۴)، راندمان حذف نیکل (ظرفیت جذب نیکل) در زمان ۱۵ دقیقه برای غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی گرم در لیتر و در

آزمایشات در pH بیشتر از ۷ انجام نگرفت. مطابق با نتایج بدست آمده، درصد بالایی از نیکل در سه pH مورد آزمایش، جذب می‌شود و راندمان جذب نیکل با افزایش pH، افزایش می‌یابد. به طوری که راندمان حذف برای جرم‌های ۲، ۴ و ۶ گرم در لیتر جاذب در pH=۳ به ترتیب برابر با ۷۸/۴۵٪، ۹۱/۶۵٪ و ۹۳/۳٪ و در pH=۷ به ترتیب برابر با ۸۶/۶٪، ۹۵/۷٪ و ۹۷/۳۵٪ بود.

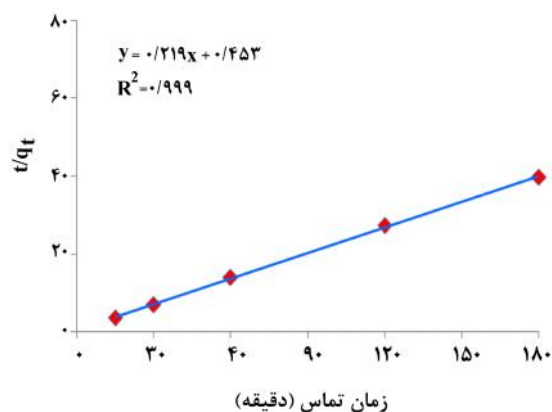
نتایج آنالیز آماری داده‌ها نشان داد با افزایش pH از ۳ به ۵ و سپس ۷، افزایش راندمان حذف نیکل توسط خاکستر میوه بلوط، معنی‌دار نمی‌باشد ($p = ۰/۰۶۸$). در این تحقیق با توجه به نتایج بدست آمده، pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

جرم جاذب: ۶ گرم در لیتر جرم جاذب: ۴ گرم در لیتر جرم جاذب: ۲ گرم در لیتر



نمودار ۳- تأثیر pH محلول بر راندمان حذف نیکل (غلظت اولیه نیکل: ۱۰ میلی گرم در لیتر، زمان: ۲۴ ساعت)

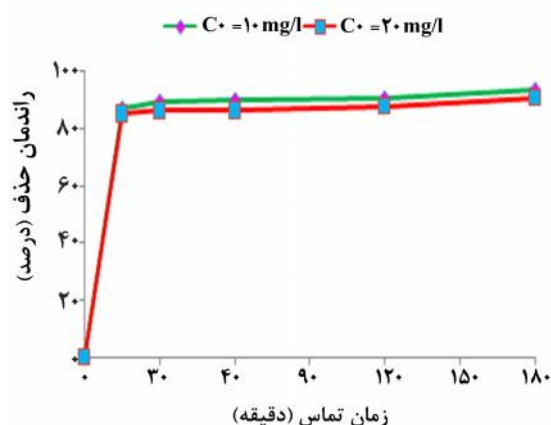
از دیگر پارامترهای مورد بررسی در مطالعه حاضر، جرم جاذب بود. جهت بررسی تأثیر جرم جاذب در این مطالعه، از جرم‌های ۱، ۲، ۴ و ۶ گرم در لیتر استفاده شد. نتایج حاصله از این تحقیق (نمودار ۲) حاکی از آن است که با افزایش جرم جاذب در غلظت اولیه و pH ثابت، راندمان حذف یون نیکل افزایش می‌یابد. به طوری که در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر نیکل و pH=۷، با تغییر جرم جاذب از ۱ به ۶ گرم بر لیتر، راندمان حذف یون نیکل از



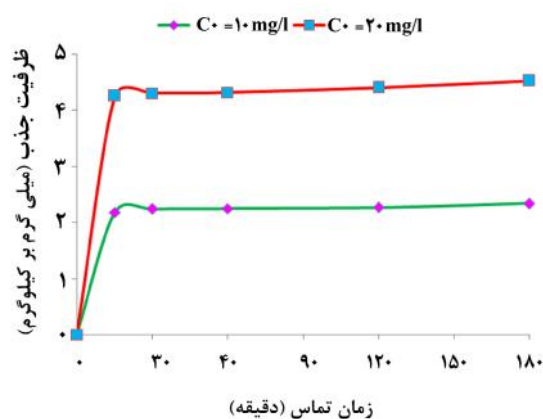
نمودار ۵- مدل سینتیک شبه درجه دوم در جذب نیکل توسط خاکستر میوه بلوط

خصوصیات جذب معمولاً توسط ایزوترم‌های تعادلی جذب توصیف می‌شود. در این مطالعه جذب تعادلی نیکل توسط خاکستر میوه بلوط با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین با استفاده از معادلات ارائه شده در جدول ۱ محاسبه گردید [۲۳، ۱۰]. بر اساس نتایج، بیشترین میزان مطابقت با ایزوترم فروندلیچ وجود داشت و این ایزوترم جذب به عنوان بهترین مدل جهت توصیف خصوصیات جاذب خاکستر میوه بلوط در جذب نیکل از محیط‌های آبی انتخاب شد (جدول ۲).

مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۸۷/۴٪ (۲/۱۸ میلی گرم بر گرم) و ۸۵/۲٪ (۴/۲۹ میلی گرم بر گرم) بدست آمد. مطابق با نتایج بدست آمده (نمودارهای ۴ و ۵)، با افزایش غلظت نیکل از ۱۰ به ۲۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف حدود ۳٪ کاهش یافته ولی با این حال میزان جذب افزایش یافته است.



نمودار ۳- تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه نیکل بر راندمان حذف نیکل (جرم جاذب: ۴ گرم در لیتر و pH=۷)



نمودار ۴- تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه نیکل بر ظرفیت جذب نیکل (جرم جاذب: ۴ گرم در لیتر و pH=۷)

جدول ۱- مدل‌های ایزوترم جذب

مدل‌های ایزوترم	معادله	پارامترها
لانگمیر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b \cdot q_{max}}$	C_e : غلظت نهایی ماده جذب شونده در محلول پس از برقراری تعادل (mg/L) q_e : مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل (mg/g) q_{max} : ظرفیت جذب (mg/g) b : ثابت لانگمیر (L/mg)
فروندلیچ	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_f : ثابت فروندلیچ، نشان‌دهنده ظرفیت جاذب ((mg/g) (L/g) ^{1/n}) n : ثابت فروندلیچ، نشان‌دهنده شدت جذب
تمکین	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	B : ثابت ایزوترم تمکین (kJ/mol) A : ثابت پیوندی، نشان‌دهنده حداکثر انرژی پیوندی (L/g)

یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان تماس بهینه) پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. جهت تعیین سینتیک جذب نیکل بر خاکستر میوه بلوط، محلول نیکل با غلظت اولیه ۲۰ mg/L در زمان‌های تماس ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، جرم جاذب ۴ g/l و pH=۷ بررسی شد. جهت تعیین سینتیک واکنش، داده‌های حاصل از جذب با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل الویچ مورد بررسی قرار گرفت. روابط خطی

معادلات شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الویچ در جدول ۳ ارائه شده است [۲۵، ۲۴، ۱۰]. میزان ضرایب همبستگی (R^2)، برای سه مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الویچ به ترتیب برابر با ۰/۹۵، ۰/۹۹ و ۰/۸۵ بود. بر اساس نتایج، بیشترین میزان مطابقت با مدل شبه درجه دوم مشاهده شد که در شکل ۵ ارائه شده است. این مدل به عنوان بهترین نمونه جهت توصیف رفتار سینتیکی جاذب خاکستر میوه بلوط در جذب نیکل از محیط‌های آبی انتخاب شد.

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های جذب

ایزوترم تمکین			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمیر			ایزوترم
B _t	K _t	R ²	K _f	n	R ²	q _{max}	b	R ²	پارامترها
۱/۲۵۶	۴/۴۵۸	۰/۸۷۶	۲/۵۳	۱/۴۵	۰/۹۳	۲۳/۲۶	۰/۱۱	۰/۶۲۹	مقدار

جدول ۳- مدل‌های سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک	معادله	پارامترها
شبه درجه اول	$\ln(q_{\infty} - q_t) = \ln q_{\infty} - k_1 t$	q_{∞} : مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل (mg/g) q_t : مقدار آلاینده جذب شده در زمان t (mg/g) k_1 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه اول (min^{-1})
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_{\infty}^2)} + \frac{t}{q_{\infty}}$	k_2 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه دوم (min^{-1})
الوویچ	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	α : مقدار جذب اولیه (mg.g/min) β : ثابت واکنشی و انرژی فعال سازی در واکنش‌های شیمیایی (g/mg)

بحث

pH محیط به عنوان مهمترین عامل مؤثر در فرآیند جذب شناخته می‌شود چون افزایش یا کاهش pH محیط باعث تغییر حالت یونی در فلزات می‌شود. همچنین، این تغییرات pH باعث می‌شود سطح جاذب، یونیزه شود که این امر بر روی فرآیند جذب تأثیرگذار است [۱۰]. نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر نشان داد با افزایش pH، راندمان حذف نیکل افزایش می‌یابد. در pH اسیدی، در محیط، یون‌های هیدروژن وجود دارد که این یون‌ها با یون‌های فلزی نیکل رقابت کرده و به جای یون‌های نیکل بر روی جاذب قرار می‌گیرند. علاوه بر این در pH اسیدی، سطح جاذب یونیزه شده و لایه‌ای از بار مثبت روی آن قرار می‌گیرد. این لایه یک نیروی دافعه بوجود آورده و مانع جذب یون‌های نیکل بر روی جاذب شده که نتیجه آن، کاهش راندمان حذف نیکل است [۲۶، ۱۵]. با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب یون نیکل می‌شود. در مطالعه Soco و همکاران در مورد جذب نیکل و مس از محلول‌های آبی توسط خاکستر فرار زغال سنگ و

همچنین، مطالعه Johari و همکاران در مورد حذف نیکل توسط پلی اتیل هیدرازین پیوند شده با oil palm empty fruit bunch مشاهده شد که با افزایش pH، راندمان حذف نیکل نیز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تشابه مطالعه حاضر با مطالعه این محققین می‌باشد [۲۴، ۱۸]. مطابق با نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر، راندمان حذف نیکل با افزایش جرم جاذب، افزایش و ظرفیت جذب نیکل، کاهش می‌یابد. با تغییر جرم جاذب از ۱ به ۶ گرم بر لیتر، راندمان حذف یون نیکل افزایش یافت که نشان‌دهنده تمایل زیاد خاکستر میوه بلوط در حذف نیکل می‌باشد. با افزایش جرم جاذب از ۴ به ۶ گرم بر لیتر، تغییر قابل توجهی در راندمان جذب نیکل مشاهده نگردید، زیرا تقریباً تمام یون‌ها به سطح جاذب چسبیده و بین یون‌های سطح جاذب و محلول تعادل ایجاد شده است [۱۰]. در واقع افزایش راندمان حذف نیکل بدین دلیل است که با افزایش جرم جاذب، نواحی سطحی بیشتری از جاذب در دسترس قرار می‌گیرد و تعداد جایگاه‌های فعال جذب در محلول را افزایش یافته و در نتیجه راندمان حذف آلاینده افزایش

می‌یابد [۲۷،۵]. علت کاهش ظرفیت جذب این است که با افزایش جرم جاذب در محلول، برخی از جایگاه‌های فعال جذب به دلیل موانع فیزیکی و فضایی مسدود شده و جایگاه‌های فعال جذب در دسترس کاهش می‌یابد [۲۸]. در مطالعه Kaur و همکاران و همچنین ornek و همکارانش نتایج مشابهی بدست آمد. این محققین نیز طی مطالعه خود بدین نتیجه دست یافتند که با افزایش جرم جاذب، راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد [۱۰،۲۵].

در این مطالعه نشان داده شد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف نیکل افزایش پیدا می‌کند. بیشتر شدن راندمان حذف به خاطر آن است که با افزایش زمان، برای جاذب فرصت بیشتری بوجود می‌آید تا با یون‌های نیکل تماس پیدا کرده و آن‌ها را جذب نماید. با توجه به نتایج بدست آمده، بعد از حدود ۱۵ دقیقه، درصد بالایی (۸۷/۴٪) و ۸۵/۲٪ به ترتیب برای غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر نیکل) از یون‌های نیکل جذب شده و بعد از آن تغییر چندانی در میزان جذب مشاهده نگردید. سرعت بالای جذب نیکل در زمان‌های اولیه به خاطر در دسترس بودن بیشتر جایگاه‌های فعال خالی موجود بر روی سطح جاذب می‌باشد. این جایگاه‌ها به ترتیب پر شده و جاذب اشباع می‌گردد و بعد از به تعادل رسیدن جاذب، فرآیند جذب ممکن است به علت انتقال محدود جرم از محیط مایع به سطح جاذب باشد [۴]. بنابراین با توجه به کوتاه بودن زمان تعادل، استفاده از خاکستر میوه بلوط در حذف فلزات سنگین می‌تواند از اهمیت بالایی برخوردار باشد.

نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر حاکی از کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت نیکل می‌باشد. در غلظت‌های اولیه پایین‌تر آلاینده، جایگاه‌های فعال کافی برای جذب وجود دارد اما در غلظت‌های بالا، به علت این که هر جاذب تعداد

جایگاه‌های فعال جذب محدودی دارد و این جایگاه‌های فعال که روی سطح جاذب قرار دارند توسط آلاینده اشباع می‌شوند، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند [۲۷].

ایزوترم‌های جذب: مطابق با نتایج بدست آمده، داده‌های بدست آمده از مطالعه حاضر با ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت. مبنای انتخاب بهترین ایزوترم، ضریب همبستگی (R^2) می‌باشد که این پارامتر در مورد ایزوترم جذب فروندلیچ (۰/۹۳) بالاتر از ایزوترم‌های جذب لانگمیر (۰/۶۲۹) و تمکین (۰/۸۷۶) بود. در مطالعه Arumugam و همکاران که به منظور بررسی جذب نیکل توسط SBA-15 سنتز شده با استفاده از خاکستر برگ نیشکر انجام شد و همچنین، در مطالعه Aranda Garcia و همکاران تحت عنوان جذب زیستی نیکل بر روی پوسته میوه گونه‌های بلوط (*Quercus crassipes* و *Quercus crassipes humb*) و همکاران (*bonp*)، این نتیجه حاصل شد که داده‌های جذب با ایزوترم فروندلیچ تطابق بیشتری دارند که با نتیجه به دست آمده از مطالعه حاضر مطابقت دارد [۲۲،۲۹]. اما در مطالعات Onundi و همکاران و Malarvizhi و همکاران، داده‌های جذب با ایزوترم لانگمیر مطابقت بیشتری داشت که با نتایج حاصل از مطالعه حاضر، مغایرت دارد [۴، ۱۶].

مطابق با نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر، سینتیک جذب نیکل توسط خاکستر میوه بلوط با مدل شبه درجه دوم ($R^2=0/999$) بهتر توصیف شده است. Malarvizhi و همکاران نیز طی مطالعه خود در مورد حذف یون‌های نیکل از محلول‌های آبی بر روی خاکستر فرار زغال سنگ، بیشترین میزان مطابقت را با مدل شبه درجه دوم مشاهده کردند. میزان ضریب همبستگی در مطالعه این محققین، ۰/۹۹۲ بدست آمد [۱۶]. نتایج مطالعه حاضر با نتایج

بلوط می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و کم هزینه و در عین حال قابل دسترس برای حذف نیکل مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر نتیجه یک طرح تحقیقاتی بوده است که در کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد با کد ۲۷۲۹ به تصویب رسیده است. بدینوسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد جهت حمایت‌های مالی از این طرح و همچنین، از پرسنل محترم آزمایشگاه شیمی و پایلوت دانشکده بهداشت سرکار خانم پروانه طالبی، محبوبه شیرانیان و زهرا دهقانی فیروزآبادی جهت همکاری در انجام آزمایشات این تحقیق سپاسگزاری می‌گردد.

بدست آمده از مطالعه Malkoc و همکاران نیز همخوانی دارد [۲۷].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق عوامل مؤثر بر جذب فلز نیکل از محلول‌های آبی توسط خاکستر میوه بلوط بررسی شد و مشخص شد میزان جذب نیکل بیشتر وابسته به pH محلول است، نتایج تحقیق نشان می‌دهد که جاذب فوق از قابلیت بالایی در حذف فلزات سنگینی چون نیکل از محلول‌های آبی برخوردار است به طوری که می‌تواند ۹۳/۸٪ و ۹۰/۷۵٪ از نیکل را به ترتیب در غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، حذف نماید. با افزایش غلظت فلز، درصد جذب کاهش یافته ولی با این حال میزان جذب به ازای واحد وزن افزایش یافته است و این نشان می‌دهد خاکستر میوه

References

- [1] Ong SA, Toorisaka E, Hirata M, Han T. Comparative study on kinetic adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge. *Appl Water Sci* 2013; 3: 321-5.
- [2] Parab H, Joshi S, Shenoy N, Lali A, Sarma US, Sudersanan M. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co (II), Cr (III) and Ni (II) onto coir pith. *Process Biochem* 2006; 41: 609-15.
- [3] Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem* 2002; 38: 89-99.
- [4] Onundi YB, Mamun AA, Al Khatib MF, Ahmed YM. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. *Int J Environ Sci Tech* 2010; 7: 751-8.

- [5] Krishna RH, Swamy AVVS. Studies on the removal of Ni (II) from aqueous solutions using powder of mosambi fruit peelings as a low cost sorbent. *Chem Sci J* 2011; 31: 1-13.
- [6] Martins RJE, Pardo R, Boaventura RAR. Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. *Water Res* 2004; 38: 693-9.
- [7] Filipovic-Kovacevic Z, Sipos L, Briski F. Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of *Aspergillus niger* 405 from aqueous solutions. *Food Technol Biotechnol* 2000; 38: 211-6.
- [8] Chaudhuri M, Azizan NKB. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution by an agricultural waste-based activated carbon. *Water Air Soil Poll* 2012; 223: 1765-71.
- [9] Duman O, Ayranci E. Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by adsorption. *J Hazard Mater* 2010; 176: 231-8.
- [10] Kaur R, Singh J, Khare R, Cameotra SS, Ali A. Batch sorption dynamics, kinetics and equilibrium studies of Cr (VI), Ni(II) and Cu (II) from aqueous phase using agricultural residues. *Appl Water Sci* 2013; 3: 207-18.
- [11] Berber-Mendoza MS, Leyva-Ramos R, Cerino-Cordoba FJ, Mendoza-Barron J, Garcia HA, Flores-Cano JV. Role of Carboxylic Sites in the Adsorption of Nickel (II) and Zinc (II) onto Plain and Oxidized Activated Carbon Fibers. *Water Air Soil Poll* 2013; 224: 1-12.
- [12] RP Singh, N Gupta, R Suman, R Gupta. Removal of heavy metals from electroplating effluents by carbonized agrowastes. International Hydrological Programme (IHP) of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO). Paris, 2006.
- [13] Lafi WK. Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass Bioenerg* 2001; 20: 57-62.
- [14] Malakootian M, Hashemi Chalicheh M. Efficiency of photocatalytic process with silica nanoparticles complate with zirkonia in the removal of nickel (ii) from aqueous solutions and determining of removal optimum conditions. *J Mazand Univ Med Sci* 2012; 22: 87-96.
- [15] Li X, Tang Y, Cao X, Lu D, Luo F, Shao W. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloid Surface A* 2008; 317: 512-21.
- [16] Malarvizhi TS, Santhi T. Removal of Ni (II) ions from aqueous solution onto lignite fired fly ash. *Res J Chem Environ* 2013; 17: 10-8.
- [17] Rao M, Parwate AV, Bhole AG. Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Manage* 2002; 22: 821-30.

- [18] Sočo E, Kalemekiewicz J. Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *J Environ Chem Eng* 2013; 1: 581-8.
- [19] Masoodinejad MR, Yazdan Bakhsh AR. The removal of Chromium and Nickle from water resources of contaminated by wastewater using acorn fruit extract. *Koomesh* 2004; 6: 7-14.
- [20] Azimi AA, Valizadeh B, Masoodinejad MR, Safarzadeh A. The removal Chromium from leather industries effluent using acorn fruit ink. *Ecology* 2007; 33: 5-10.
- [21] Hamidi M, Ghasemi N. Removal of nickel from aqueous solutions by activated carbon prepared from the peel of oak. 1th National Student Conference of Biotechnology 2012; Gorgan, Golestan.
- [22] Aranda-García E, Cristiani-Urbina M, Pineda-Camacho G, Cristiani-Urbina E. Nickel (II) biosorption by acorn shell of *Quercus crassipes* Humb & Bonpl. *J Biotechnol* 2010; 150:233.
- [23] Ossman ME, Mansour MS. Removal of Cd (II) ion from wastewater by adsorption onto treated old newspaper: kinetic modeling and isotherm studies. *J Ind Chem* 2013; 4: 13.
- [24] Johari IS, Yusof NA, Haron MJ, Nor SMM. Preparation and Characterization of Poly (ethyl hydrazide) Grafted Oil Palm Empty Fruit Bunch for the Removal of Ni (II) Ion in Aqueous Environment. *Polymer* 2013; 5: 1056-67.
- [25] Örnek A, Özacar M, Şengil İA. Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies. *Biochem Eng J* 2007; 37: 192-200.
- [26] Anoop Krishnan K, Sreejalekshmi KG, Baiju RS. Nickel (II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technol* 2011; 102: 10239-47.
- [27] Malkoc E, Nuhoglu Y. Nickel (II) adsorption mechanism from aqueous solution by a new adsorbent—Waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Environ Prog Sustainable Energ* 2010; 29: 297-306.
- [28] Chen CY, Chang HW, Kao PC, Pan JL, Chang JS. Biosorption of cadmium by CO₂-fixing microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. *Bioresource Technol* 2012; 105: 74-80.
- [29] Arumugam A, Ponnusami V. Modified SBA-15 synthesized using sugarcane leaf ash for nickel adsorption. *Indian J Chem Techn* 2013; 20: 101-5.

Investigation of Isotherm and Kinetic of Nickel Adsorption by Acorn Ashes from Aqueous Solutions

S. Zarei¹, M. Dehvari¹, B. Jamshidi², M. Sadani³

Received: 09/08/2014

Sent for Revision: 11/09/2014

Received Revised Manuscript: 09/10/2014

Accepted: 18/10/2014

Background and Objective: One of the major pollutants for environment is nickel and high concentrations of it cause lungs cancer, nasal and bone sinuses. Thus, for protection human's health and environment, it is necessary to remove excess nickel ions from industrial wastewater. The aim of this study was the evaluation of acorn ashes efficiency for the removal of nickel ions.

Materials and Methods: This study was performed experimentally. In this study, the effect of pH, retention time, adsorbent mass and initial concentrations of nickel ions have been evaluated. The experimental isotherm data were analyzed using the Langmuir, Freundlich and Temkin equations. Also, to determining the best adsorption kinetic model for nickel ions onto acorn ashes, the pseudo first-order, pseudo second-order and Elovich equations were used.

Results: Experimental data indicated that the adsorption capacity was dependent on pH of the solution, retention time, adsorbent mass and initial nickel ions concentration. The optimum pH for adsorption of nickel ions was 7.0. With increasing of adsorbent mass and retention time, adsorption efficiency increased while with increasing of initial nickel ions concentration, adsorption efficiency decreased. The results showed that the experimental data much better fit with the Freundlich isotherm. The best model for the adsorption kinetic was shown with the pseudo-second-order kinetic model.

Conclusion: The present study indicates that the Iranian acorn (*Quercus persica*) ashes can be used as an effective and environmentally friendly biosorbent for the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions.

Key words: Heavy metals, Adsorption, Nickel, Acorn ashes, Isotherms and kinetics

Funding: This research was funded by Yazd Shahid Sadoughi University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Yazd Shahid Sadoughi University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Zarei S, Dehvari M, Jamshidi B, Sadani M. Investigation of Isotherm And Kinetic of Nickel Adsorption by Acorn Ashes from Aqueous Solutions. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2014; 13(10): 897-908. [Farsi]

1- MSc, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

2- Master of Science in Environmental Health Engineering, abarkouh paramedical school, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

(Corresponding Author): Tel: (0831) 4216143, Fax: (0831) 4216143, E-Mail: behzadjamshidi65@yahoo.com

3- PhD of Candidate in Environmental Health Engineering and Instructor, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran